

УДК 541.64+661.728+678.745

**СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
И ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА НА ОКИСЛИТЕЛЬНО-  
ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЕ ЦЕЛЛЮЛОЗА —  $\text{Fe}^{2+}$  —  $\text{H}_2\text{O}_2$ .**

**II. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ИНИЦИРОВАНИЯ  
НА КОЭФФИЦИЕНТ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА  
И СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ \***

**A. A. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин**

Одним из наиболее перспективных в практическом отношении является метод синтеза привитых сополимеров целлюлозы путем переноса цепи от радикалов инициатора и, в частности, описанный Бриджфордом способ [1]. Сущность этого метода заключается в том, что эффективность переноса цепи от радикалов инициатора значительно увеличивается, когда инициатор или компонент инициирующей системы связан с целлюлозным материалом солевой связью и диффузия его в раствор мономера затруднена. В этом случае радикал инициатора образуется непосредственно на целлюлозном материале и вероятность его взаимодействия с макромолекулой целлюлозы повышается. По Бриджфорду, препарат целлюлозы, содержащий небольшое количество карбоксильных групп, замачивают в растворе соли  $\text{Fe}^{2+}$  (при этом  $\text{Fe}^{2+}$  сорбируется COOH-группами целлюлозы) и после отмычки от избытка  $\text{Fe}^{2+}$  погружают в водный раствор или эмульсию мономера, содержащую  $\text{H}_2\text{O}_2$  в количестве, недостаточном для инициирования полимеризации в отсутствие  $\text{Fe}^{2+}$ . Условия проведения привитой сополимеризации по этому методу и влияние различных факторов на количество прививаемого к целлюлозе поликарбонитрила (ПАН) выяснены в работе [2].

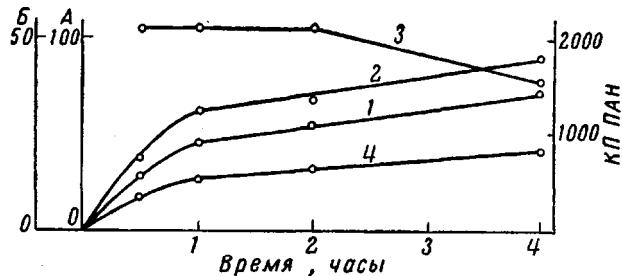
На свойства привитых сополимеров, кроме общего количества привитого полимера, существенное влияние оказывает также коэффициент полимеризации (КП) привитой цепи и степень превращения исходного полимера. Поэтому исследование влияния условий инициирования на эти показатели представляет значительный теоретический и практический интерес. В данной статье описаны методы определения КП привитого к целлюлозе ПАН и степени превращения целлюлозы и изложены результаты исследования влияния условий проведения прививки на эти показатели.

**Результаты и их обсуждение**

В качестве исходного целлюлозного материала использовали вискозное штапельное волокно. Выбор ретенерированной целлюлозы обусловлен тем, что этот материал содержит небольшое количество COOH-групп, не-

\* 186-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

обходимых для проведения привитой сополимеризации, а также рядом специфически ценных свойств вискозных штапельных волокон, модифицированных прививкой ПАН. Синтез привитых сополимеров осуществляли по ранее описанной методике [2]. Во всех случаях, вне зависимости от условий проведения реакции, наблюдалось образование экстрагируемого диметилформамидом гомополимера АН, количество которого не превышало 5—7 % от конверсии мономера. При исследовании продуктов привитой сополимеризации экстрагирование небольших количеств ПАН не проводили.



Влияние продолжительности реакции на количество прививаемого акрилонитрила (1), его конверсию (4), КП привитого полиакрилонитрила (3) и степень превращения целлюлозы (2).

Условия реакции: 60°, модуль 50, концентрация акрилонитрила 3,5 %, концентрация  $H_2O_2$  0,003 %. A — количество привитого ПАН, % от веса целлюлозы, B — степень превращения целлюлозы, %

Разработка методов характеристики привитых сополимеров целлюлозы и ПАН. Для определения КП, привитого к целлюлозе ПАН, необходимо полностью разрушить целлюлозу в условиях, исключающих деструкцию привитых цепей. Использование для этих целей обычно применяющихся методов гидролиза целлюлозы 72 %-ной  $H_2SO_4$  [3] не представляется возможным, так как в этих условиях имеет место омыление ПАН с образованием частично растворимых в воде продуктов, количественное выделение которых затруднительно. Нами проведено исследование ацетолиза привитого сополимера целлюлозы и ПАН. Было установлено, что в определенных условиях проведения реакции (среда — уксусная кислота + уксусный ангидрид, модуль 30, 100°, 2 часа, катализатор —  $H_2SO_4$  (100 % от веса целлюлозы)) удается полностью деструктировать целлюлозу с образованием растворимых в уксусной кислоте ацетатов низкомолекулярных сахаров, причем в этих условиях изменение молекулярного веса и элементарного состава ПАН не имеет места. После ацетолиза ПАН остается в осадке, причем сохраняется форма исходного волокна. Молекулярный вес ПАН определяли вискозиметрически. Расчет проводили по формуле [4]:  $[\eta] = 0,392 \cdot 10^3 M^{0,75}$ .

При синтезе привитых сополимеров целлюлозы реакцию во всех случаях проводят в гетерогенных условиях. Поэтому, по-видимому, при любом методе прививки остается определенное количество непрореагированной целлюлозы, т. е. продукт привитой сополимеризации всегда содержит исходный полимер, количество которого, несомненно, оказывает существенное влияние на свойства синтезируемых продуктов. Систематического исследования влияния условий проведения прививки на степень превращения целлюлозы не проводили.

Предварительные опыты показали, что ПАН в условиях, предложенных для полимераналогичной нитрации целлюлозы [5], не претерпевает каких-либо изменений, а привитый сополимер нитратов целлюлозы и ПАН не растворяется в ацетоне, являющемся хорошим растворителем для нитратов целлюлозы. Следовательно, по результатам экстракции аце-

тоном подвергнутого нитрации продукта привитой сополимеризации можно определить степень превращения целлюлозы.

Исследование влияния условий иницирования на количество прививаемого ПАН, его КП и степень превращения целлюлозы. При синтезе привитых сополимеров по рассматриваемому методу основными факторами, определяющими состав привитых сополимеров, КП привитых цепей и степень превращения целлюлозы, являются: продолжительность реакции, концентрация окислителя ( $H_2O_2$ ), концентрация мономера и температура. Данные о влиянии продолжительности реакции на количество прививаемого ПАН, КП привитых цепей и степень превращения целлюлозы приведены на рисунке.

Как видно из приведенных данных, при сравнительно небольшой конверсии мономера (до 30%) КП привитого ПАН не зависит от продолжительности реакции; при более высокой конверсии мономера КП ПАН уменьшается, что обусловлено уменьшением концентрации АН и, следовательно, уменьшением скорости роста цепи. Увеличение продолжительности процесса обусловливает увеличение количества привитого ПАН и как следствие увеличение степени превращения целлюлозы. Данные о влиянии концентрации  $H_2O_2$  в растворе на количество прививаемого ПАН, КП привитых цепей и степень превращения целлюлозы приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Влияние концентрации  $H_2O_2$  на количество привитого ПАН, КП привитого ПАН и степень превращения целлюлозы

$[H_2O_2] \cdot 10^3$ , %	Содержание, N %	Количество ПАН, % от веса целлюлозы	КП ПАН	Количество привитых цепей на $10^6$ г целлюлозы	Степень превращения целлюлозы, %	Количество элементарных звеньев целлюлозы на одну привитую цепь	[n] нитротелоденной целлюлозы, выделенной при взаимодействии с ацетоном, $\delta_{1/g}$	КП гомополимера целлюлозы
0,2	0	0	—	—	—	—	—	—
0,6	1,59	6,4	—	—	—	—	—	—
1,0	10,5	66,0	4580	2,72	27,3	621	2,38	476
3,0	15,8	149,0	3300	8,5	55,5	402	2,35	460
50,0	13,9	111,2	2140	9,85	58,5	364	2,25	450
100,0	14,8	128,0	1545	1,565	73,3	288	2,22	444
300,0	7,35	38,6	1280	0,569	29,5	320	2,2	440

Условия реакции:  $[AH] = 7\%$ ;  $60^\circ$ , модуль 50, время 2 часа, количество  $Fe^{2+} — 0,8 \text{ мг/г целлюлозы}$ .

Примечание: [n] нитрита целлюлозы, полученного нитрацией исходной целлюлозы, — 3,05, что соответствует КП-610 [6]; содержание N составляет 11,8—12,0%.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что количество привитого ПАН сначала увеличивается с возрастанием концентрации  $H_2O_2$ , а затем, достигнув максимума (в интервале  $3—100 \cdot 10^{-3}\%$ ), начинает уменьшаться. Такой характер зависимости количества прививаемого ПАН от концентрации  $H_2O_2$  обусловлен тем, что OH-радикалы, образующиеся при разложении  $H_2O_2$ , участвуют в обрыве цепи. Действительно, при увеличении концентрации окислителя возрастает количество привитых цепей, что обуславливает увеличение степени превращения. Уменьшение количества привитого ПАН при увеличении концентрации  $H_2O_2$  выше определенных пределов связано главным образом с уменьшением количества привитых цепей, т. е. с уменьшением эффективности инициирования.

По-видимому, образующиеся на первой стадии окисления макрорадикалы целлюлозы дополнительно окисляются с образованием стабильных продуктов. Сопоставление КП, не вошедшей в реакцию целлюлозы, и рассчитанного количества элементарных звеньев целлюлозы, приходящихся на одну привитую цепь ПАН, позволяет предположить, что наряду с обрывом цепи при взаимодействии растущего макрорадикала с радикалом инициатора имеет место рекомбинация макрорадикалов. Вероятность об-

Таблица 2

## Влияние концентрации мономера на количество прививаемого ПАН, КП привитой цепи и степень превращения целлюлозы

Время, часы	Концентрация АН — 3,5%				Концентрация АН — 7%							
	количество привитого ПАН, % от веса целлюлозы	конверсия АН, %	КП ПАН	количество привитых цепей на 10 <sup>6</sup> г целлюлозы	степень превращения целлюлозы, %	количество ПАН, % от веса целлюлозы	конверсия АН, %	КП ПАН	количество привитых цепей на 10 <sup>6</sup> г целлюлозы	степень превращения целлюлозы, %		
0,5	29,1	16,6	2090	2,635	21,75	510	63,6	18,15	4530	2,65	23,7	552
1,0	45,3	25,9	2110	4,04	31,2	476	108,3	31,0	3890	5,26	38,1	446
2,0	53,9	30,8	2170	4,62	33,5	444	149,0	42,6	3310	8,5	55,5	402
4,0	73,0	41,7	1545	8,9	44,7	309	204	58,4	1825	21,1	79,2	232

Примечание. Условия реакции см. рисунок.

## Влияние температуры на количество прививаемого ПАН, КП привитой цепи и степень превращения целлюлозы

Таблица 3

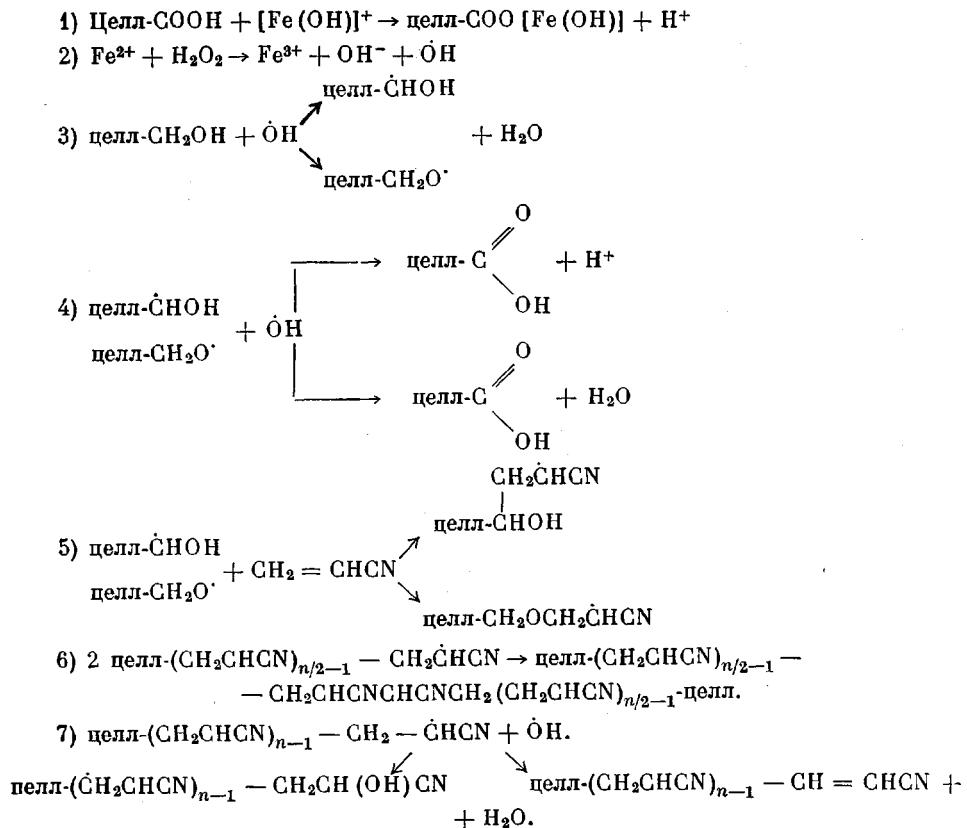
Время, мин.	50°				60°				70°								
	количество привитого ПАН, % от веса целлюлозы	конверсия АН, %	КП ПАН	количество привитых цепей на 10 <sup>6</sup> г целлюлозы	степень превращения целлюлозы, %	количество привитого ПАН, % от веса целлюлозы	конверсия АН, %	КП ПАН	количество привитых цепей на 10 <sup>6</sup> г целлюлозы	степень превращения целлюлозы, %	количество привитого ПАН, % от веса целлюлозы	конверсия АН, %	КП ПАН	количество привитых цепей на 10 <sup>6</sup> г целлюлозы	степень превращения целлюлозы, %		
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	63,7	18,2	3800	3,16	30,0	535	
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	95,1	27,1	3890	4,72	44,5	576	
30	45,0	12,85	4910	1,73	19,0	679	63,6	18,15	4530	2,65	105,1	30,0	3690	5,37	48,6	558	
40	84,2	24,1	4200	3,79	35,0	571	108,3	31,0	3890	5,26	446	145,1	41,5	2760	9,92	62,8	389
50	135,8	38,8	3300	7,75	52,0	413	49,0	42,6	3310	8,5	402	191	54,6	2435	14,8	77,7	323
60	165,7	47,6	2230	14,1	69,5	304	204	58,4	1825	21,1	232	203	58,1	1680	22,8	80,0	216

Примечание. Условия реакции см. рисунок.

рыва цепи путем соединения макрорадикалов уменьшается при увеличении концентрации  $H_2O_2$  в системе. При достаточно высокой концентрации окислителя, и следовательно  $OH$ -радикалов, обрыв цепи при взаимодействии растущих макрорадикалов практически не имеет места. В табл. 2 приведены данные, характеризующие влияние концентрации мономера на количество привитого ПАН, КП привитой цепи и степень превращения целлюлозы.

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что увеличение концентрации мономера приводит к увеличению количества привитого ПАН, возрастанию его КП и при достаточно высокой степени прививки — к увеличению конверсии целлюлозы. Увеличение КП привитого ПАН связано с увеличением скорости реакции роста цепи. Увеличение числа привитых цепей при сравнительно высокой конверсии мономера, обусловленное увеличением эффективности иницирования, определяет возрастание степени превращения целлюлозы. Результаты исследования влияния температуры на количество прививаемого ПАН, его КП и степень превращения целлюлозы приведены в табл. 3.

Повышение температуры привитой сополимеризации приводит к увеличению количества привитого ПАН, уменьшению КП ПАН в привитой цепи и возрастанию степени превращения целлюлозы. Следует отметить, что степень превращения целлюлозы даже при очень высоком содержании привитого ПАН ( $\sim 200\%$  от веса целлюлозы) не превышает 80%. КП ПАН в зависимости от условий прививки изменяется в пределах 1250—4900. Образование высокомолекулярных привитых цепей, отмечавшееся и ранее при синтезе привитых сополимеров целлюлозы [7], обусловлено затруднениями обрыва цепи в высоковязкой среде. Проведенное исследование позволяет предложить следующий механизм синтеза привитых сополимеров по этому методу:



Сорбция  $\text{Fe}^{2+}$ , величина которой определяется природой целлюлозного материала, экспериментально показана в работе [2]. Протекание реакции 2 подтверждается рядом исследований [8]. Образование макрорадикала целлюлозы (реакция 3) следует считать доказанным самим фактом синтеза привитых сополимеров. На протекание дальнейшего окисления целлюлозы (реакция 4) указывает уменьшение числа привитых цепей при увеличении концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  выше определенных пределов. Образование карбоксильных или альдегидных групп при окислении целлюлозы системой  $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$  показано в нескольких работах [9]. На обрыв цепи рекомбинацией микрорадикалов указывает тот факт, что количество элементарных звеньев целлюлозы, связанных одной цепью ПАН, превышает КП целлюлозы. Участие ОН-радикалов в обрыве цепи подтверждается уменьшением КП привитого ПАН при увеличении концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  в системе.

### Выводы

1. Разработаны методы определения коэффициента полимеризации полиакрилонитрила, привитого к целлюлозе, и степени превращения целлюлозы в этой реакции.

2. Исследовано влияние различных факторов на коэффициент полимеризации привитого полиакрилонитрила и степень превращения целлюлозы при синтезе привитых сополимеров на окислительно-восстановительной системе целлюлоза —  $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ . Показано, что коэффициент полимеризации привитого полиакрилонитрила изменяется в зависимости от условий прививки в пределах 1250—4900. Степень превращения целлюлозы достигает 80 %.

3. Предложен механизм синтеза привитых сополимеров по рассматриваемому методу.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
10 X 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. J. Bridgeford, Industr. and Engng Chem., Prod. Res. Develop., 1, 45, 1962.
2. А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1965, № 3, 1965.
3. А. А. Мовсум-Заде, Е. С. Горянинова, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., 6, 1340, 1964.
4. S. Kimura, M. Imoto, Makromolek. Chem., 42, 140, 1960.
5. W. J. Alexander, R. L. Mitchell, Analyt. Chem., 12, 1497, 1949.
6. Цзянь Жэнь-юань, Определение молекулярных весов полимеров, Изд. иностр. лит., 1962.
7. Р. М. Лившиц, Л. А. Левитес, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 1624, 1964.
8. К. Бемфорд, У. Барб, А. Джэнкинс, П. Оньюи, Кинетика радикальной полимеризации, Изд. иностр. лит., 1961.
9. И. Н. Ермоленко, Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз, Изд. АН БССР, Минск, 1959.

### SYNTHESIS OF CELLULOSE-POLYACRYLONITRILE GRAFT COPOLYMERS IN THE PRESENCE OF THE OXIDATION-REDUCTION SYSTEM CELLULOSE — $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ .

### II. INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE INITIATION CONDITIONS ON THE POLYMERIZATION COEFFICIENT OF POLYACRYLONITRILE AND THE DEGREE OF CONVERSION OF CELLULOSE

A. A. Gultina, R. M. Livshits, Z. A. Rogovin

#### Summary

The influence of various factors on the polymerization coefficient of graft polyacrylonitrile and on the degree of conversion of cellulose in the synthesis of graft copolymers on a cellulose —  $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$  oxidation — reduction system has been investigated. A mechanism for the synthesis of graft copolymers by the above method has been proposed.